

Ministerie van Volksgezondheid en van het Gezin

STICHTING LEEFMILIEU v.z.w.
p/a KREDIETBANK n.v.

Instituut voor Hygiene en Epidemiologie

Juliette Wytsmanstraat 14, 1050 Brussel.

Direkteur: Prof. Dr. A. Lafontaine

Departement Leefmilieu: J. Bouquiaux

Afdeling Water – Bodem: Dr. R. De Boeck

**STUDIE VAN HET WATER VAN HET EXPERIMENTELE
ONTZILTINGSSTATION VAN OOSTENDE.**

D. VERHOEVE

I. ALGEMENE FYSICO – CHEMISCHE PARAMETERS.

D. QUAGHEBEUR — E. DE WULF

m.m.v. M.C. RAVELINGIEN en D. DESMET

II. KWANTITATIEVE EN KWALITATIEVE BEPALING VAN ORGANISCHE MICROPOLLUENTEN.

1978



Instituut voor Hygiene en Epidemiologie

Juliette Wytsmanstraat 14, 1050 Brussel.

Direkteur: Prof. Dr. A. Lafontaine

Departement Leefmilieu: J. Bouquiaux

Afdeling Water – Bodem: Dr. R. De Boeck

**STUDIE VAN HET WATER VAN HET EXPERIMENTELE
ONTZILTINGSSTATION VAN OOSTENDE.**

D. VERHOEVE

I. ALGEMENE FYSICO – CHEMISCHE PARAMETERS.

D. QUAGHEBEUR — E. DE WULF

m.m.v. M.C. RAVELINGIEN en D. DESMET

II. KWANTITATIEVE EN KWALITATIEVE BEPALING VAN ORGANISCHE MICROPOLLUENTEN.

INLEIDING

Het gebruik van oppervlaktewater voor de bereiding en de bevoorrading van drinkwater neemt, vooral in het vlaamse landsgedeelte, voortdurend in belangrijkheid toe.

Wegens de ernstige staat van vervuiling van de meeste waterlopen is het vinden van geschikte winningsplaatsen met een aanvaardbare kwaliteit en voldoende capaciteit dan ook een groot probleem. Enkele produktiecentra van drinkwater uit oppervlaktewater staan hedentendage in voor de drinkwatervoorziening voor een belangrijk gedeelte van de bevolking. De oudste en tot nog toe de belangrijkste hiervan zijn : de winningen aan het Albertkanaal (Oelegem) en het Netekanaal (Walem-Notmeir) van de Antwerpse Waterwerken (AWW).

Meer recent zijn o.m. de winningen op de Maas te Tailfer (BIWM) en in de spaarbekkens De Blankaart en Kluizen (NMDW). Al deze centra werken volgens het klassieke systeem (filtratie, flokulatie, chlorering).

Naast deze klassieke winningswijze wordt sinds kort eveneens gedacht aan het gebruik van zeewater en brak water als uitgangsprодукt voor de drinkwaterbereiding door gebruik te maken van ontziltingsprocédés gebaseerd op verschillende distillatietechnieken (proefstations te Nieuwpoort en Oostende).

Ook in Doel is een ontziltingsinstallatie in werking met het oog op de produktie van industrieel water (koelwater voor kernreactoren). Van de proefstations is hedentendage alleen dat van Oostende nog sporadisch in werking, terwijl dat van Nieuwpoort werd opgegeven.

De kwaliteit van het geproduceerde water is enerzijds en uiteraard afhankelijk van de doeltreffendheid van de gebruikte zuiveringstechnieken en anderzijds van de kwaliteit van het aangewende oppervlaktewater.

Daar waar tot voor een tiental jaren kwaliteitsbeoordelingen bijna uitsluitend gesteund waren op klassieke fysico-chemische parameters waarvoor normen werden vastgelegd (pH, geleidbaarheid, oxydeerbaarheid, hardheid, anorganische stikstofverbindingen, enz...) is het sindsdien, door de invoering van verfijnde analysetechnieken en gelijklopende betere kennis van de toxikologische en epidemiologische gegevens betreffende chemische bestanddelen, duidelijk geworden dat het noodzakelijk is het analysedomein uit te breiden tot bvb. een aantal specifieke organische parameters. Deze worden in het water gebracht, hetzij door natuurlijke synthese, hetzij als gevolg van menselijke en industriële bedrijvigheid. Van het grote aantal mogelijke aanwezige verbindingen en de diversiteit kunnen slechts een gering aantal individueel of als groep kwantitatief bepaald worden terwijl voor de rest alleen een kwalitatieve bepaling mogelijk is.

In dit verband werd in het I.H.E. een rapport (1) (2) opgesteld over een vergelijkende studie nopens de kwaliteit van het ruw- en drinkwater van de waterproductiecentra De Blankaart, Kluizen, Walem-Notmeir, Oelegem en Tailfer, alsook van de ontziltinstallaties te Nieuwpoort, Oostende en Doel.

Uitgaande van de in bovenvermeld rapport bekomen resultaten werd nu een meer specifieke studie verricht over het experimentele ontziltionsstation van Oostende. Gezien de gebruikte techniek totaal verschillend is van elk ander klassiek procédé voor drinkwaterbereiding is het inderdaad interessant na te gaan hoe bepaalde organische componenten hier verwijderd worden en de gegevens te vergelijken met deze bekomen voor de klassieke installaties. Hierdoor wordt het mogelijk voor- en nadelen van de drinkwaterbereidingstechnologiën uit het oogpunt van de eliminatie of transformatie van specifieke organische stoffen te beoordelen.

HET EXPERIMENTELE ONTZILTINGSSTATION TE OOSTENDE (SAS-SLIJKENS)

Het procédé van deze installatie is het H.T.M.E. (horizontaal tube multiple effect) dat een veeltrapszeewaterontziltingsprocédé is met zich boven elkaar bevindende verdampers met horizontale pijpenbundels.

De installatie is ondergebracht in de gebouwen van E.B.E.S. in de elektriciteitscentrale aan de rand van de Spuikom te Oostende op de wijk Sas-Slijkens. Het ruw water is afkomstig van de spuikom die regelmatig, bij hoog tij, gevuld wordt met zeewater en soms voor een klein deel met water van de beek de Noordede, een afwatering die komt van het Oosten.

Volgens ter plaatse ingewonnen inlichtingen kan ook water uit de Brugse vaart de Spuikom binnendringen langs een niet volledig dichte sluis.

STAALNAME

Vermits het hier gaat om een experimentele installatie worden ter plaatse ook proeven verricht i.v.m. de eindbehandeling van het ontzilt water : remineralisatie, chlorinatie, mengen met leidingswater van de normale distributie (T.M.V.W.).

Naast het ruwe water uit de Spuikom werden dan ook watermonsters onderzocht van deze verschillende behandelingsfasen.

De onderzochte watermonsters zijn :

- ruw water
- ontzilt water
- ontzilt water, geremineraliseerd en doorgaan door dolomiet en actieve kool
- ontzilt water, gemengd (50/50) met leidingswater (T.M.V.W.) en doorgang door dolomiet en actieve kool (alleen staalname van 16.03.1978)
- ontzilt water, gechloreerd (ongeveer 0,1 ml Cl/liter)

RESULTATEN EN BESPREKING

Er moet opgemerkt worden dat bij de gebruikte ontziltingsprocédé's slechts een gedeelte van het ingetrokken water overgedestilleerd wordt, het residu (pekkel) wordt terug afgevoerd. In het hier besproken geval zou de verhouding ontzilt water/totaal ingetrokken water ongeveer 1 op 2 zijn. Bij de interpretatie van de resultaten van het ontzilde water moet er dan ook rekening gehouden worden met een mogelijke doch niet altijd noodzakelijke concentratie van overdestilleerbare componenten.

I. ALGEMENE FYSICO-CHEMISCHE PARAMETERS*

Voor dit onderzoek werden verschillende parameters onderzocht (in totaal 29) op het ruw water (zeewater) van de Spuikom, het ontzilt water, het geremineraliseerd water en het gemengd water (ontzilt + T.M.V.W. water). De resultaten van deze analyses werden voorgesteld in Tabel 1.

- A. Het betrokken zeewater van de Spuikom is van minderwaardige kwaliteit en vertoont voor bepaalde parameters te hoge concentraties aan : apolaire koolwaterstoffen, ammonium stikstof, fenolen en chroom.
- B. Bij de beoordeling van het ontzilt water moet onderscheid worden gemaakt tussen het gedrag van meer vluchtige stoffen (apolaire koolwaterstoffen) en ammonium stikstof en anderzijds de weinig vluchtige stoffen zoals zouten, metalen, ... Eerstgenoemde hebben de neiging om bij het toegepaste distillatieproces te stijgen, terwijl de andere stoffen zeer efficiënt verwijderd worden (en wel zodanig dat remineralisatie noodzakelijk is om drinkwater te bereiden). Er zijn geen aanwijzingen dat de installatie zelf een verhoging zou te weegbrengen van metaalionen door korrosie van de leidingen. De anionische detergents blijven na distillatie een vrij hoge concentratie behouden, maar overschrijden de norm van drinkbaarheid niet.
- C. Na de remineralisatie van het ontzilt water wordt vastgesteld dat de volgende parameters zeer goede (lage) concentraties vertonen in vergelijking met het Voorstel tot Richtlijn van de Raad van Europese Gemeenschappen betreffende de kwaliteit van water bestemd voor menselijke consumptie (gepubliceerd in 1975 in het Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, N° C 214) : pH, nitraten, fosfaten, chloriden, sulfaten, fenolen, cyaniden, chroom, ijzer, cadmium, koper, kwik, kalium, natrium, mangaan, lood en zink.

De anionische detergents vertonen evenwel een vrij hoge concentratie. Zoals er daar geremineraliseerd werd is het water iets te zacht met vooral te weinig magnesium. Blijven als probleemparameters over de ammonium stikstof en de oxydeerbaarheid (warm permanganaatgetal), waarvan de eerste altijd te hoge concentraties vertoont (1,2 tot 1,4 mg N/l) en de tweede soms te hoge concentraties (1,1 tot 5,6 mg/l).

* De fysico-chemische analyses werden deskundig uitgevoerd o.l.v. Dr. H. De Schepper door Ing. L. Pitrebois, Ing. J. Van Dijck, Ir. A. Bekaert en E. De Locht, R. Driesmans-Vienne, M. Gijsemberg, H. Smets, M. Vandeven en G. Schmit.

Tabel 1 : Proefontziltingsinstallatie van INZO te Sas-Slijkens (Oostende)

| Datum Monster | 09.03.1978 | | | 16.03.1978 | | | 27.04.1978 | | | |
|-------------------------|------------|--------|--------|------------|---------|----------------|------------|--------|--------|------------------------|
| | A | B | A | B | C | D ₁ | A | B | C | D ₂ |
| Parameter | | | | | | | | | | Eenheid |
| Temperatuur | 7 | 20 | 7 | | 6,5 | 6,7 | 7,5 | 5,6 | 8 | °C |
| pH | 7,1 | 6,7 | | | 115 | 330 | | | 185 | µS/cm |
| Geleidbaarheid | | | | | 6,5 | 11,7 | | | 8,7 | °F |
| TAM | | | | | 7 | 17 | | | 8,8 | °F |
| Totale Hardheid | | | | | | | | | | |
| Warme KMnO ₄ | | | | | 5,6 | 5,8 | | | 1,1 | mg O ₂ /L |
| (oxydeerbaarheid) | | | | | 1,0 | 0,52 | | | 1,4 | mg N/L |
| Ammonium stikstof | | | | | 0,11 | 0,08 | | | | mg NO ₂ /L |
| Nitrieten | 1,3 | 1,4 | 1,3 | 1,2 | 0,25 | 2,39 | | | | mg NO ₃ /L |
| Nitraten | 0,46 | ≤ 0,01 | 0,46 | ≤ 0,01 | | | | | 0,66 | |
| Oplosbare ortho- | 0,31 | 0,31 | 4,43 | | | | | | | |
| fosfaten | | | | | 0,02 | 0,01 | | | 0,06 | mg P/L |
| Chloriden | 1,8 | 0,06 | 2,0 | 0,03 | 0 | 16 | > 0,5 | 0,10 | 1 | mg/L |
| Sulfaten | 19.700 | 2 | 17 500 | 0 | 24 | 24 | 17.500 | 0 | 16 | mg SO ₄ =/L |
| Fluoriden | | | 1 920 | 2 | ≤ 0,1 | ≤ 0,1 | | | ≤ 0,1 | mg/L |
| Fenolen | | | | | < 0,01 | < 0,01 | 0,020 | < 0,01 | < 0,01 | mg/L |
| Anionische | 0,015 | < 0,01 | 0,015 | < 0,01 | | | | | | |
| detergenten | 0,375 | 0,065 | 0,150 | 0,035 | 0,040 | 0,035 | 0,075 | 0,055 | 0,050 | mg/L |
| Totale cya- | | | | | | | | | | |
| niden | | | | | < 0,005 | < 0,005 | | | 0,010 | mg/L |
| Apolaire kool- | | | | | | | | | | |
| waterstoffen | 2,35 | 2,48 | | | < 1 | 3 | 1,6 | 0,6 | 2 | mg/L |
| Cr | 230 | 1 | 175 | < 1 | < 20 | 240 | 186 | < 1 | 20 | ppb |
| Fe | 1.200 | < 20 | 440 | < 20 | | | 450 | < 20 | 280 | ppb |
| Ni | < 1 | < 1 | | | | | | | | ppb |
| Ca | | | | | 14 | 47,5 | | | 28 | mg/L |
| Cd | | | | | < 0,1 | 0,49 | | | 0,11 | ppb |
| Cu | | | | | 1 | 48 | | | 5 | ppb |
| Hg | | | | | < 0,02 | 0,1 | | | < 0,02 | ppb |
| K | | | | | 100 | 1.000 | | | 170 | ppb |
| Mg | | | | | < 10 | 11,3 | | | 1,7 | mg/L |
| Mn | | | | | 3,4 | 175 | | | < 10 | ppb |
| Na | | | | | 800 | 7.800 | | | 680 | ppb |
| Pb | | | | | < 1 | 25 | | | < 1 | ppb |
| Zn | | | 35 | < 10 | < 10 | 20 | | | < 10 | ppb |

Legende : A = ruw water Spuikom (zeewater)

B = ontzilt water

C = gereïneriseerd (met kalk, CO₂) water met doorgang door dolomiet en actieve kool

D = ontzilt (50 %) + T.W.V.W. water (50 %)

D₁ = met doorgang door dolomiet en actieve kool

D₂ = zonder doorgang door dolomiet en actieve kool

- D. Als het ontzilt water gemengd wordt met leidingswater van de watermaatschappij de T.M.V.W. in een verhouding 50 % - 50 % (al of niet met doorgang door dolomiet en actieve kool) kunnen de volgende besluiten getrokken worden : een kleine reeks parameters verbeteren en de meerderheid van de parameters stijgt in concentratie meestal zonder de normen te overschrijden. De parameters totale hardheid en magnesium bereiken nu een voldoende concentratie, terwijl ammonium stikstof hoewel verbeterd toch nog net boven de norm ligt. De parameter oxydeerbaarheid blijft status quo met soms te hoge waarden. De volgende parameters stijgen in concentratie : Fe, Cu, Hg, Pb, Cd, K, Na en Zn zonder de norm te overschrijden, terwijl Mn soms boven de norm ligt.

BESLUIT OP DE ALGEMENE FYSICO-CHEMISCHE PARAMETERS

Op basis van het (beperkt) onderzoek van de bovenvermelde parameters kan men toch stellen dat enerzijds het gebruikt zeewater van de Spuikom als uitgangsprодукt van minderwaardige kwaliteit is en dat anderzijds hoofdzakelijk hierdoor het eindproduk na remineralisatie of na menging met leidingwater (al of niet na actieve koolfiltratie) een probleem blijft stellen voor de parameter ammonium stikstof en soms een probleem stelt voor de organische belasting uitgedrukt door de parameter oxydeerbaarheid.

II. KWANTITATIEVE EN KWALITATIEVE BEPALING VAN ORGANISCHE MIKROPOLLUENTEN

A. Bepalingsmethoden

a. Kwantitatief

Naast de globale parameter voor organische belasting (TOC) werden polycyclische en apolaire koolwaterstoffen en haloëthers bepaald als specifieke parameters voor organische vervuiling en haloformen gevormd na chlore-ring van het afgewerkte produkt. De gebruikte methoden worden hieronder aangegeven :

- TOC (totaal organische koolstof) :

rechtstreekse meting op het waterstaal, d.m.v. I.R.-detektie van de CO_2 gevormd door katalytische oxydatie van de organische verbindingen gebruik makend van het apparaat Beckman, Model 915, Total organic Carbon Analyzer. Met hetzelfde apparaat is het ook mogelijk de anorganische koolstof te bepalen.

- Polyaromaten (PAH) :

spektrofluorimetrische bepaling na extractie met cyclohexaan en twee-dimensionale dunnelaag-chromatografie volgens Borneff en Kunte (3) (4).

- Apolaire koolwaterstoffen (KWS) :

infra-rood bepaling, na extractie met koolstof-tetrachloride en eliminatie van de polaire verbindingen met Florisil.

- Haloëthers :

Massafragmentometrische bepaling van BCEE ([bis-2-chloro-ethyl]ether) en BCIE (bis-2-chloro-isopropylether) na extractie met 5 % ether in n-hexaan.

- Haloformen :

gaschromatografische bepaling met "electron-capture" detektie na extractie met pentaan.

b. Kwalitatieve bepaling van organische verbindingen

Om een zo volledig mogelijke kwalitatieve analyse van de organische verbindingen te bekomen, werden de water-monsters telkens op 2 verschillende, elkaar aanvullende wijzen geëxtraheerd. In de eerste plaats, werd een cyclohexaanextractie uitgevoerd. Hierdoor worden vooral niet- of weinig polaire verbindingen afgezonderd. De tweede techniek, beruiste op een absorptie van de in het water aanwezige organische componenten aan een styreen-divinylbenzeen copolymeerhars XAD₂. Met dit hars is het mogelijk neutrale, licht-zure en licht-basische organische verbindingen te absorberen. De desorptie van de geadsorbeerde verbindingen gebeurt door opeenvolgende elutie met aceton en dichloromethaan. De kwalitatieve analyse van deze extrakten werd zoals vroeger verricht door middel van een gaschromatograaf-massaspektrometer-datasysteem combinatie (Finnigan 3200).

B. Resultaten

Bij de bespreking van de resultaten worden ook de gegevens hernomen, die met betrekking tot het ontziltingsstation van Oostende, in het vorige rapport (2) werden weergegeven. Er dient ook hier vermeld te worden dat de bekomen waarden voor ruw water en de verschillende afgewerkte en eventueel behandelde waters niet absoluut vergelijkbaar zijn, daar er een zekere tijd verloopt tussen het oppompen van het ruwe water en de aflevering van het eindprodukt en de verschillende monsters derhalve niet noodzakelijk met elkaar overeenstemmen.

1. Totaal organische koolstof (TOC) (tabel 2)

De TOC-waarden van het ruwe water uit de Spuikom zijn ongeveer van dezelfde grootte-orde in vergelijking met de meeste andere oppervlaktewaters gebruikt voor drinkwaterbereiding. Afgezien van de vroegere waarden, genomen tijdens de droogteperiode van 1976 schommelen zij tussen 4 en 6 ppm. Door de ontziltingsprocedure wordt ongeveer de helft van de organische koolstof verwijderd hetgeen als gunstig kan beschouwd worden ten opzichte van andere zuiveringssystemen. Uit de waarden bekomen na toevoeging van mineralen, leidingswater of chloor kunnen echter met de voorliggende cijfers moeilijk bepaalde tendenzen in gunstige of ongunstige zin vastgelegd worden.

Tabel 2 : Totaal organische koolstof (TOC) : mg/l.

| | 01.76 | 03.76 | 05.76 | 07.76 | 09.03.78 | 15.03.78 | 27.04.78 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|
| ruw water | 4,6 | 5,4 | 8,0 | 8,2 | 5,0 | 6,0 | 4,1 |
| ontzilt water | --- | --- | 1,8 | 1,2 | 3,5 | 3 | 2 |
| ontzilt geremineraliseerd | --- | --- | --- | --- | --- | 3,5 | 2 |
| ontzilt + TMVW water | --- | --- | --- | --- | --- | 3 | 3,5 |
| ontzilt gechloreerd | --- | --- | --- | --- | --- | 4 | 1,2 |

2. Apolaire koolwaterstoffen

De aanwezigheid van apolaire koolwaterstoffen (tabel 3) wijst ontegensprekelijk op een vervuiling door petroleumprodukten. Deze aanwezigheid werd reeds in het vroegere rapport kwalitatief massaspectrometrisch aangetoond en wordt ook in het huidig bijkomend rapport opnieuw bevestigd (zie verder : kwalitatief onderzoek).

Tabel 3 : Apolaire koolwaterstoffen (mg/l)

| | 09.03.78 | 15.03.78 | 27.04.78 |
|---------------------------|----------|----------|----------|
| ruw water | 7,4 | 1,7 | 1,2 |
| ontzilt | 5,2 | 2,8 | 1,1 |
| ontzilt geremineraliseerd | --- | 1,8 | 1,1 |
| ontzilt + TMVW | --- | 0,6 | 0,9 |
| ontzilt gechloreerd | 5,4 | 2,7 | 0,9 |

De gevonden concentraties zijn aanzienlijk en verminderen niet na ontziltiging : deze verbindingen zijn inderdaad vluchtig en worden tijdens de destillatie samen met de waterdamp mee overgedestilleerd. In dit geval is deze zuiveringstechniek zeker minder gunstig dan het klassieke zuiveringssysteem. Een bijkomende zuivering is voor deze verbindingen dan ook zeker aangewezen.

3. Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH)

Voor de beoordeling van de aanwezigheid van polyaromaten, waarvan sommige sterk kankerverwekkend zijn, worden gewoonlijk de zes typeverbindingen in aanmerking genomen, die in tabel 4 vermeld staan. Volgens de A2I-norm voor oppervlaktewater bestemd voor drinkwaterproductie geldt een maximum van 200 ng/l voor de som van deze zes verbindingen.

Voor de berekening van deze som werden de waarden beneden de detektielimiet niet meegeteld. In alle gevallen, dus ook voor het ruwe water liggen deze sommen ver beneden de maximumnorm. Wat echter het efficiënt elimineren van deze verbindingen betreft is met de gebruikte ontziltigingstechniek de situatie veel minder gunstig dan met de klassieke zuivering. Integendeel, worden in het afgewerkte produkt hogere waarden gevonden dan in het ruwe water. Dit kan in verband gebracht worden met een stoomdestillatie en een inkoncentreren van dergelijk verbindingen.

Tabel 4 : Polyaromaten (ng/L)

03.76 05.76 07.76 09.03.78 15.03.78 27.04.78

| | | | | | | | |
|----------------------------|--------------|------|------|------|-------|-------|-----------|
| RuW water | 3,4-BP | < | 2,2 | 3,0 | < 2 | < 1 | 1,4 |
| | ind. Pyr. | < | 4,6 | 4,5 | < 4 | < 2 | 0,8 |
| | Fluoranth. | 55,3 | 11,3 | 6,8 | 29,6 | 11,8 | 24 |
| | 1,12-B-per. | --- | 5,0 | 4,0 | < 4 | < 2 | 0,5 |
| | 11,12-B-flu. | --- | --- | --- | < 4 | < 2 | 0,9 |
| Totaal | | 55,3 | 23,1 | 18,3 | 29,6 | 11,8 | 28,6 |
| Ontzilt water | 3,4-BP | --- | 1,1 | --- | < 0,5 | < 1 | 1,2 |
| | ind. Pyr. | --- | 1,4 | --- | < 2,7 | < 2 | 0,3 |
| | Fluoranth. | --- | 33,6 | --- | 43,3 | 52,7 | 70,2 |
| | 1,12-B-per. | --- | 0,6 | --- | 1,9 | < 2 | 0,8 |
| | 11,12-B-flu. | --- | --- | --- | < 1,0 | 0,7 | 0,8 |
| Totaal | | --- | 36,7 | --- | < 1,4 | < 2 | 2,1 |
| Ontzilt geremineeraliseerd | 3,4-BP | --- | --- | --- | --- | < 1 | < 0,5 |
| | ind. Pyr. | --- | --- | --- | --- | < 2 | < 1 |
| | Fluoranth. | --- | --- | --- | --- | < 2,5 | 15,5 |
| | 1,12-B-per. | --- | --- | --- | --- | < 2 | < 1 |
| | 11,12-B-flu. | --- | --- | --- | --- | < 2 | < 1 |
| Totaal | | --- | --- | --- | --- | < 2 | < 1 |
| Ontzilt + TMVW | 3,4-BP | --- | --- | --- | --- | 2,9 | 0,2 |
| | ind. Pyr. | --- | --- | --- | --- | 2,5 | < 1 |
| | Fluoranth. | --- | --- | --- | --- | 36,3 | 34,3 |
| | 1,12-B-per. | --- | --- | --- | --- | 2,0 | < 0,6 |
| | 11,12-B-flu. | --- | --- | --- | --- | 2,1 | 1 |
| Totaal | | --- | --- | --- | --- | 4,1 | 0,5 |
| Ontzilt gechloreerd | 3,4-BP | --- | --- | --- | --- | 49,9 | 35,6 |
| | ind. Pyr. | --- | --- | --- | --- | < 1 | 3,3 |
| | Fluoranth. | --- | --- | --- | --- | < 2 | 1,2 |
| | 1,12-B-per. | --- | --- | --- | --- | 28,2 | 39 |
| | 11,12-B-flu. | --- | --- | --- | --- | < 2 | (163,5) ! |
| Totaal | | --- | --- | --- | --- | < 2 | 4,7 |
| | | --- | --- | --- | --- | < 2 | 4,2 |
| | | --- | --- | --- | --- | 28,2 | (215,9) ! |

4. Haloëthers

Voor deze groep verbindingen werden (bis-2-chloro-ethyl)-ether (BCEE) en (bis-2-chloro-isopropyl)-ether (BCIE) massafragmentometrisch bepaald.

Haloëthers worden o.m. in grote hoeveelheden gebruikt in de chemische industrie voor polymerisatie en stabilisatie van polymeren, in de kleurstofindustrie en worden eveneens gevormd als bijprodukten in de ethyleenoxydeproductie.

Testen met proefdieren hebben uitgewezen dat deze verbindingen kunnen beschouwd worden als sterk kankerverwekkend.

De orale LD-50 waarde bij ratten bedraagt 240 mg/kg voor BCIE en 10 - 99 mg/kg voor BCEE.

Over de maximaal aanvaardbare waarden in water zijn ons geen gegevens bekend.

Het is dan ook moeilijk te zeggen of de gevonden waarden (tabel 5) als schadelijk kunnen beschouwd worden. In ieder geval gaat het hier om kleine concentraties, maximaal enkele tientallen nanogram per liter.

Tabel 5 : Haloëthers (ng/l)

| | 09.03.78 | | 15.03.78 | | 27.04.78 | |
|---------------------------|----------|------|----------|------|----------|------|
| | BCEE | BCIE | BCEE | BCIE | BCEE | BCIE |
| ruw water | < 3 | 3 | 7 | < 3 | 10 | 10 |
| ontzilt | < 3 | 10 | < 3 | 7 | < 3 | 30 |
| ontzilt geremineraliseerd | - | -- | 15 | < 3 | < 3 | 4 |
| ontzilt + TMVW | - | -- | 65 | < 3 | 10 | 50 |
| ontzilt gechlloreerd | < 3 | 55 | 12 | 7 | < 3 | 40 |

Wat de eliminatie van deze verbindingen door de gebruikte zuiveringstechniek betreft, is de vergelijking tussen het ruw water en de afgewerkte produkten bemoeilijkt door het feit dat het hier gaat om concentraties die meestal nauwelijks de detectielimiet overtreffen. De gevonden gehalten wisselen te sterk om steekhoudende konklusies te trekken maar blijkbaar worden deze verbindingen, indien aanwezig niet geëlimineerd.

5. Haloformen

De aanwezigheid van haloformen in drinkwater is nu stilaan een bekend gegeven. Deze verbindingen zouden worden gevormd na chlorering door inwerking op residueel organisch materiaal. De aanwezige concentraties kunnen in verband gebracht worden met de hoeveelheid residuele organische stof en ook met de hoeveelheid toegevoegde chloor (breekpuntschlorering of niet).

In tabel 6 worden de gevonden waarden weergegeven. De bekomen waarden van de gedetekteerde haloformen (chloroform, koolstoftetrachloride, trichloorethyleen, dichlorobromomethaan, dibromochloromethaan, tetrachloroethyleen en bromoform), in het gechloreerde water liggen aan de lage kant in vergelijking met andere gechloreerde drinkwaters, al dient aangestipt dat ook de gebruikte hoeveelheid Cl_2 (0,1 mg/l) gering is in vergelijking met klassieke behandelingswijzen. Het bepalen van de zuiveringsefficiëntie voor deze verbindingen heeft hier geen zin, daar de chlorering na de ontziltiging gebeurt.

6. Kwalitatieve gegevens

Zoals reeds hoger aangegeven werden de organische verbindingen voor een zo ruim mogelijk kwalitatieve analyse behalve door een cyclohexaanextractie ook met XAD-2-absorptie gevolgd door een aceton-dichloromethaan-elutie, geïsoleerd. Het kwalitatief onderzoek was enerzijds gericht op de aanwezigheid van bepaalde groepen verbindingen door middel van massafragmentometrie en anderzijds op de identifikatie van de verschillende afzonderlijk verbindingen door middel van massaspectrometrie.

Een kwantitatieve beoordeling en vergelijking van de verschillende stadia van de behandeling is echter zeer moeilijk en alleen bij een ruwe benadering uit te voeren.

De groepsanalyse bevestigt de resultaten bekomen in het vorig onderzoek (2) : aanwezigheid van alifatische, olefienische en aromatische koolwaterstoffen in het ruwe water van de Spuikom, te wijten aan een mogelijke belangrijke aanwezigheid van petroleum. Daarnaast worden ook hogere vetzuren aangetroffen. Deze verbindingen worden in de verschillende afgewerkte produkten eveneens in ongeveer dezelfde concentraties teruggevonden, wat betekent dat ze met de distillatietechniek niet behoorlijk kunnen verwijderd worden.

De resultaten van het massaspectrometrisch onderzoek van de individuele organische componenten zijn weergegeven in tabel 7.

Zowel de geïdentificeerde verbindingen bekomen na cyclohexaanextractie als na XAD-2-extractie werden in deze tabel samengebracht. Ze worden weergegeven als aan- of afwezig in de verschillende onderzochte waters. Omwille van de overzichtelijkheid worden echter de geïdentificeerde alkanen, olefienen en aromaten niet in de tabel opgenomen.

Tabel 6 : Haloformen ($\mu\text{g/l}$)

A. Staalname : 09.03.1978

| | CHCl_3 | CCl_4 | C_2HCl_3 | CHCl_2Br | CHBr_2Cl | C_2Cl_4 | CHBr_3 |
|-------------------------|-----------------|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|
| Ruw water | 1,6 | 0,2 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 |
| Ontzilt water | 1,9 | 0,3 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,9 |
| Ontzilt en ge-chloreerd | 25,9 | 2,0 | 1,6 | 0,7 | 0,4 | 0 | 0 |

B. Staalname : 15.03.1978

| | CHCl_3 | CCl_4 | C_2HCl_3 | CHCl_2Br | CHBr_2Cl | C_2Cl_4 | CHBr_3 |
|-----------------------------|-----------------|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|
| Ruw water | | | | | | | |
| Ontzilt water | 9,5 | 13,0 | 9,2 | 1,9 | 2,1 | 0,11 | 0 |
| ontzilt en ge-reminaliseerd | 14,6 | 2,3 | 0 | 1,4 | 1,7 | 0 | 7,0 |
| ontzilt + TMVW | 35,1 | 9,9 | 4,1 | 2,4 | 0,2 | 0,21 | 0 |
| Ontzilt en ge-chloreerd | 28,7 | 22,8 | 10,9 | 8,5 | 0,5 | 0,32 | 0 |

C. Staalname : 27.04.1978

| | CHCl_3 | CCl_4 | C_2HCl_3 | CHCl_2Br | CHBr_2Cl | C_2Cl_4 | CHBr_3 |
|-----------------------------|-----------------|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|
| Ruw water | 8,8 | 0,3 | 5,1 | 3,1 | 0,2 | 0,11 | 0 |
| Ontzilt | 7,3 | 0,9 | 3,3 | 2,2 | 0,2 | 0,06 | 0 |
| Ontzilt en ge-reminaliseerd | 6,5 | 0,4 | 2,0 | 1,3 | 0,1 | 0,04 | 0 |
| Ontzilt + TMVW | 6,2 | 0,2 | 2,0 | 1,5 | 0,1 | 0,04 | 0 |
| Ontzilt en ge-chloreerd | 4,7 | 0,3 | 1,9 | 1,3 | 0,1 | 0,03 | 0 |

Tabel 7 : Organische verbindingen in ruwe en ontzilte waters

| Naam | Ruw | Ontzilt | Ontzilt + geremineraliseerd | Ontzilt + T.M.V.W. | Ontzilt Chloor |
|----------------------------------|-----|---------|--------------------------------|-----------------------|-------------------|
| methylisobutanoaat | + | - | - | + | + |
| 1,1-dimethoxyisobutaan | + | - | - | + | + |
| butyl-isothiocyanaat | + | - | + | + | + |
| 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone | + | - | + | + | + |
| fenol | + | - | - | - | - |
| 1,2-dichloorbenzeen | + | + | + | + | + |
| 2-ethyl-1-hexanol | + | + | - | + | + |
| nonanal | + | - | - | - | - |
| ethylfenol | + | - | - | - | + |
| azuleen-naftaleen | + | - | - | - | + |
| decanal | + | - | - | - | - |
| benzothiazol | + | - | - | + | - |
| diaceton | + | - | - | - | + |
| nicotine | + | - | - | - | - |
| tributylfosfaat | + | + | + | + | + |
| tri-alkylfosfaat | + | + | + | + | + |
| n-butylbenzeensulfonamide | + | + | + | + | + |
| difenylsulfon | + | + | + | + | + |
| norcamphor | + | - | - | + | + |
| 2-propyl-1-heptanol | + | - | - | - | - |
| camfeen | + | - | - | + | + |
| chlorohomoadamantaan | + | - | - | + | + |
| dihydrocarvon | + | - | - | + | + |
| 1,2-dimethyldecahydronaftaleen | + | - | - | + | + |
| bromohomoadamantaan | + | - | - | + | + |
| terpeen derivaat | + | - | - | + | + |
| fenolderivaat | + | - | - | + | + |
| 1,2,3-propaantriol-1,2-diacetaat | + | - | - | - | - |
| difenylamine | + | + | + | + | + |
| amylbenzoaat | + | - | + | - | - |

Zoals reeds vermeld komen zij in grote mate voor in het ruwe water en worden na destillatie niet verwijderd. Ook ftalaten, weekmakers in plastics, komen overal voor en worden niet opgenomen.

Een ruwe schatting op basis van de identificeerbaarheid van de bekomen massaspectra en op basis van de detektiegrens van de meeste organische stoffen met de gebruikte gaschromatografie-massaspectrometrie techniek duidt op concentraties van de aangegeven stoffen van de grootte-orde van 1 microgram per liter.

Wat de geïdentificeerde verbindingen betreft is het moeilijk een evaluatie te maken van hun herkomst en ook van de mate waarin ze geëlimineerd worden. Sommige komen ook in ander oppervlakte- en drinkwaters voor. Opvallend is wel de aanwezigheid van terpeenachtige verbindingen en zwavelverbindingen. Daarnaast zijn een aantal in de verschillende waters aanwezige verbindingen niet eenduidig geïdentificeerd kunnen worden.

BESLUIT ORGANISCHE PARAMETERS

Wat betreft de kwaliteit van het door ontzilting geproduceerde water, kunnen uit dit aanvullend onderzoek van het water van het experimentele ontziltingsstation te Oostende geen bijkomende konklusies getrokken worden in vergelijking met een voorgaand onderzoek (2).

Op basis van de TOC-gegevens is de verwijdering van een groot gedeelte van het organische materiaal behoorlijk. Daarentegen is deze techniek niet in staat vluchtige en met stoom meesleepbare organische verbindingen (koolwaterstoffen, polyaromaten, haloëthers, vetzuren en andere verbindingen) behoorlijk te verwijderen.

Integendeel kan in het distillaat zelfs een concentratie-effekt optreden. Vele van deze verbindingen zijn schadelijk en liggen eveneens aan de basis van vele reuk- en smaakbezwaren in het afgewerkte produkt. Het niet verwijderen van deze verbindingen door de destillatie is geen nieuw feit, dergelijke moeilijkheden treden ook op in andere reeds in bedrijf zijnde installaties in het buitenland (Nederland).

Om aan deze situatie te verhelpen is het in de eerste plaats noodzakelijk een ruw zeewater te kiezen dat duidelijk van betere kwaliteit is dan het nu gebruikte, vervuilde water van de Spuikom. Bovendien zal het zeker noodzakelijk blijven, om alle risico's te vermijden, naast de ontzilting steeds een aanvullende zuivering, door middel van actief kool bvb. uit te voeren.

LITERATUUR

- (1) VERHOEVE, D. (1978) "Studie van de kwaliteit van het ruw water en van het drinkwater van de waterproductiecentra de Blankaart, Kluizen, Walem-Notmeir, Oelegem en Tailfer" Deel I - Algemene parameters - Rapport I.H.E. - Brussel.
- (2) QUAGHEBEUR, D. (1978) "Studie van de kwaliteit van het ruw water en van het drinkwater van de waterproductiecentra de Blankaart, Kluizen, Walem-Notmeir, Oelegem en Tailfer" Deel II : Kwantitatief en kwalitatief onderzoek naar organische verbindingen - Rapport I.H.E. - Brussel.
- (3) BORNEFF, J., KUNTE, H. (1969) Arch. Hyg. 153, 220 - 229.
- (4) KUNTE, H., BORNEFF, J. (1976) Z. f. Wasser und Abwasser Forschung 9, 35 - 38.

D/1978/2505/30

